



TITLE:

Non-equilibrium Statistics of Polymer Chains(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Iwata, Kazuyoshi

CITATION:

Iwata, Kazuyoshi. Non-equilibrium Statistics of Polymer Chains. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213388>

RIGHT:

氏 名	岩 田 一 良 いわ た かず よし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 214 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Non-equilibrium Statistics of Polymer Chains (高分子鎖の非平衡統計力学)

論文調査委員 (主 査)
教 授 倉 田 道 夫 教 授 中 島 章 夫 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、非可逆過程の統計力学の手法を高分子鎖のブラウン運動に適用して、その緩和現象を取り扱う一般論を展開したものである。論文は4章より成っている。

第1章は序論で、従来の理論で用いられている高分子鎖模型の限界を明らかにするとともに、この論文で用いられる二つの基本概念、すなわち高分子鎖統計における Coarse graining という操作、および回転異性体構造間のマルコフ遷移の意義について説明している。すなわち、従来の理論では高分子鎖を、粘性媒体中に置かれ、かつ互に弾性ばねで連結された一連の小球の鎖で近似しているために、高分子の個性は、単に弾性ばねの自然長と小球の摩擦係数という2個のパラメーターによって代表されるに過ぎず、したがって高分子鎖のミクロな構造に依存する速い緩和現象の記述には適さないことが指摘されている。著者は、これのかわりに「高分子鎖は常に一つの回転異性体構造をとっており、そのブラウン運動はある回転異性体構造から他のそれへのマルコフ遷移とみなされる」という新しい考えを提出している。また、高分子鎖の関与する多数の自由度のうち、適当な数個を残して他のすべてについては統計平均をとるという。いわゆる Coarse graining という操作が有効なことを述べている。

第2章では、この二つの考えに基づいて、単純立方格子鎖上の高分子鎖のブラウン運動を論じている。この系は、前に Verdier がとりあげてモンテカルロ計算を行ない、たとえば鎖員数が8個というような短い鎖までが、Rouse 理論の予測に従うという一見不可解な結果を発表していたものである。著者は、単純立方格子鎖の異性体間の遷移確率の特異性からこの結果が自動的に導出されることを明らかにしている。

第3章では 実在高分子鎖の平衡状態における 分布関数について述べている。まず 一般の空間座標系から、ブラウン運動の記述に適した標準座標系への移り方について述べ、次にこの標準座標系における平衡状態の分布関数を導びいている。

第4章では 実在高分子鎖のブラウン運動の一般理論を展開している。まず 標準座標の coarse grained

な分布関数に対する Fokker-Planck 型の拡散方程式を導き、標準座標に関する拡散係数を回転異性体間の遷移確率と遷移にともなう各原子の変位ベクトルで表し、鎖のゆっくりした運動に対応する標準座標に関しては従来の Rouse 理論が得られること、および速い運動に対応する標準座標に関しては、拡散係数が非常に小さくなり、鎖のかたさがあらわれることを示している。換言すれば、運動の時間尺度が短くなるにつれて、高分子鎖は従来の Rouse 理論で予測されるよりも急速に動きにくくなってゆくことを、いくつかの具体的な計算によって示して結論としている。

論文審査の結果の要旨

高分子物質系の非可逆現象の理論では、これまで主として Rouse 模型と呼ばれる分子模型が用いられてきた。すなわち、高分子鎖の行なう複雑な運動を、互に弾性ばねで連結された一連の小球の鎖の粘性媒体中における運動で置きかえるわけである。高分子の分子構造は、単に弾性ばねの自然長と、小球の摩擦係数という2個のパラメーターによって間接的に代表されるに過ぎない。したがって、この種の理論は高分子鎖のミクロな構造に依存しない運動、すなわち鎖のゆっくりした運動にしか適用できない。

著者はこの研究で、高分子鎖のブラウン運動の新しい描像に基づいて、鎖の分子構造をはっきりした形で含み、時間尺度の短い運動にも適用できる理論を作り上げた。

この理論は次の二つの考えに基づいている。第一の考えは、「高分子鎖はおびただしい数の回転異性体構造のうちの一つを常にとっており、そのブラウン運動はある回転異性体構造から他のそれへのマルコフ的な遷移で記述される」という考えである。第二の考えは、「高分子物質系の非可逆現象は、適当に導入された標準座標についての coarse grained な分布関数の時間変化によって記述される」とするものである。ここで Coarse graining というのは、高分子鎖の関与する多数の自由度のうち、適当な数個を残して他のすべての自由度については平均する操作を意味している。鎖の化学構造は可能な回転異性体構造の種類と、それらの間の遷移の確率を定める。したがって、第一の考えにより鎖の分子構造とそのブラウン運動とを直接関係づけることができる。また、高分子鎖の分布関数の時間的发展を記述する方程式は、Coarse graining を行なうと、簡単な Fokker-Planck 型の拡散方程式に帰着することが証明できる。

著者はこの二つの考えに基づいて、まず簡単な単純立方格子上の鎖のブラウン運動を論じ、Verdier の Monte Carlo 実験とよく一致する結果を得た。この実験によれば、鎖の構成単位の数が8個というような短い鎖の緩和挙動が、前記の Rouse 理論の予測と一致し、模型の性質から考えて不思議なこととされていたが、著者の新しい理論によれば、これは単純立方格子鎖の特異な遷移確率によるむしろ偶発的な一致であることが明らかにされた。著者は次に、一般の高分子鎖を取り扱いかい、(i) 標準座標の coarse grained な分布関数に対する Fokker-Planck 型拡散方程式を導びき、(ii) 標準座標に関する拡散係数を回転異性体間の遷移確率や遷移にともなう各原子の変位ベクトルで書き表わし、(iii) 鎖のゆっくりした運動に対応する標準座標に関しては従来の Rouse 理論の結果が得られるが、(iv) 速い運動に対応する標準座標に関しては、拡散係数が非常に小さくなり、鎖のかたさがあらわれてくることを示した。換言すれば、運動の時間尺度が短くなるにつれて、高分子鎖は従来の Rouse 理論で予測されるよりも急速に動きにくくなるわけである。これは、ガラス転移現象などとも密接に関係している。

要するに本論文は、実在高分子模型に基づいた高分子鎖の非可逆現象の一般理論を作りあげて、高分子の緩和過程とくに短い時間尺度の緩和過程と分子構造との関係を研究する道をひらいたものである。学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。